1869

Collet





ÉCOLE SUPERIEURE DE PHARMACIE DE PARIS.

L'ARSENIC

ET SA RECHERCHE

DANS LES CAS D'EMPOISONNEMENTS

THÈSE

PRÉSENTÉE ET SOUTENUE A L'ÉCOLE DE PHARMACIE

Le 5 *juin* 1869

POUR OBTENIR LE DIPLOME DE PHARMACIEN DE PREMIÈRE CLASSE

PAR

EUGÈNE-AUGUSTE COLLET,

Né à Vitry-le-François (Marne).

PARIS

A. PARENT, IMPRIMEUR DE LA FACULTÉ DE MÉDECINE

31, RUE MONSIEUR-LE-PRINCE, 31

1869

ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE

ADMINISTRATEURS.

MM. Bussy, directeur;
Chatin, professeur titulaire;
Chevallier, professeur titulaire.

PROFESSEUR HONORAIRE.

M. Caventou.

PROFESSEURS.

MM.	BUSSY	Chimie inorganique.
	BERTHELOT	Chimie organique.
	LECANU	Pharmacie.
	CHEVALLIER	Pharmacie.
	CHATIN	Botanique.
	A. MILNE EDWARDS.	Zoologie.
	N.	Toxicologie.
	BUIGNET	Physique.
	PLANCHON	Histoire naturelle des médicaments.

PROFESSEURS DÉLÉGUÉS DE LA FACULTÉ DE MÉDECINE

MM. Bouchardat.
Gavarret.

AGRÉGÉS.

MM. Lutz.
L. Soubeiran.
Riche.
Bouis.

MM. Grassi.
Baudrimont.
Ducom.

A MON PÈRE, A MA MÈRE

A MES PARENTS

A MES MAITRES

A MES AMIS

PRÉPARATIONS

PHARMACEUTIQUES.

I. Sirop de quinquina ferrugineux.

II. Extrait de quinquina Calisaya.

III. Vin de quinquina.

IV. Poudre de quinquina.

V. Teinture de quinquina.

CHIMIQUES.

I. Arséniate de potasse cristallisé.

II. Arséniate de soude cristallisé.

III. Liqueur arsénicale de Pearson.

IV. Liqueur de Fowler.

V. Dosage de l'arsenic dans la liqueur de Fowler.

Le but que je me propose en faisant l'histoire de l'arsenic et la recherche de ce corps dans les cas d'empoisonnements, n'est pas de faire quelque chose de bien nouveau, mais de réunir tout ce qui est connu sur ce corps aussi bien que sur les méthodes indiquées pour déceler sa présence. Si MM. les Professeurs daignent regarder favorablement ce modeste travail, je serai largement récompensé de mes efforts.

L'ARSENIC

ET

SA RECHERCHE DANS LES CAS D'EMPOISONNEMENTS.



ARSENIC.

Paracelse paraît être le premier qui ait connu l'arsenic. En 1649, Schrœder fit connaître un procédé pour retirer l'arsenic de l'orpiment au moyen de la chaux, ou de l'acide arsénieux au moyen du charbon. Brandt et Macquer étudièrent ensuite ses propriétés; ce corps fut considéré par eux comme un métal, un grand nombre de chimistes ont adopté cette dernière opinion.

Propriétés. — L'arsenic métallique est solide à la température ordinaire, d'un gris noir brillant quand il vient d'être volatilisé, mais il perd peu à peu cette transparence au contact de l'air en se recouvrant d'une couche terne que l'on a appelée sous-oxyde d'arsenic et que quelques chimistes regardent comme formée d'acide arsénieux et arsenic métallique extrêmement divisé.

L'arsenic n'est pas dur, il est très-cassant et se réduit facilement en poudre. Il est sans saveur, insoluble dans l'eau, ayant une texture cristalline.

Sa densité est de 5.75.

Il n'a pas d'odeur sensible à la température ordinaire, mais chauffé il répand une odeur d'ail caractéristique qui est due, d'après Frésénius, au sous-oxyde en vapeur qui se forme.

Si on chauffe l'arsenic il se volatilise au rouge sombre sans fondre. Cependant on peut obtenir cette fusion en chauffant l'arsenic dans un tube imaginé par M. Cloez et qui consiste en un tube de verre fermé aux deux bouts et introduit dans un canon de fusil; de cette manière lorsqu'on chauffe, l'air dilaté intérieur fait adhérer les parois du tube en verre contre celles du canon de fusil, ce qui permet de chauffer fortement sans fondre le tube.

La densité de sa vapeur obtenue par M. Dumas est de 10.39.

Si on le chauffe dans un tube à essais, il se volatilise en grande partie non oxydé et se dépose au-dessus de la partie chauffée à l'état de sublimé noir brillant formant un miroir arsenical.

Si on chauffe l'arsenic en laissant arriver l'air avec abondance, il brûle à une haute température avec une flamme bleuâtre en répandant une fumée blanchâtre d'acide arsénieux, qui se dépose sur les corps froids. Sous l'influence d'une température peu élevée, il produit le même phénomène si on le projette dans un flacon rempli d'oxygène.

Au contact de l'air et de l'eau, l'arsenic se change lentement en acide arsénieux; l'acide azotique faible, l'oxyde à chaud et le transforme en acide arsénieux qui ne se dissout que très-peu dans l'excès d'acide; l'acide azotique concentré le fait passer en partie à l'état d'acide arsénique.

L'acide chlorhydrique et sulfurique étendus ne l'attaquent pas, mais avec l'acide sulfurique concentré et bouillant, on obtient de l'acide arsénieux et un dégagement d'acide sulfureux.

Projeté en poudre dans un flacon rempli de chlore il s'enflamme et produit des vapeurs blanches de chlorure d'arsenic.

On le trouve quelquefois dans la nature à l'état de pureté.

On le prépare en grillant les arséniures métalliques qui forment de l'acide arsénieux qui se volatilise, on le recueille et on le

décompose par un excès de charbon, l'arsenic se condense dans des récipients.

L'oxygène forme avec l'arsenic plusieurs composés :

Un sous-oxyde peu connu.
L'acide arsénieux AsO^3.
L'acide arsénique AsO^5.

ACIDE ARSÉNIEUX.

L'acide arsénieux est blanc, solide, sa saveur est acre et excite la salivation. Il est volatil au-dessous du rouge et ses vapeurs sont sans odeur.

Projeté sur des charbons ardents, il répand une odeur d'ail due à la production d'un composé moins oxygéné produit par une réduction partielle de l'acide arsénieux par le charbon.

Chauffé dans un tube fermé, il fond et produit un liquide incolore et transparent.

L'acide arsénieux est peu soluble dans l'eau froide, il se dissout en plus grande quantité dans l'eau bouillante (1 litre d'eau saturée à la température de 100° d'acide arsénieux, contient environ 110 gr. de cet acide.

Une lessive de potasse ou de soude le dissout facilement. L'acide chlorhydrique en dissout de grandes quantités. Si cet acide est concentré et bouillant, il transforme l'acide arsénieux en chlorure d'arsenic $AsCl^3$ qui est très-volatil.

L'acide azotique et l'eau ragéle le transforment en acide arsènique.

Les corps avides d'oxygène, comme le charbon, l'hydrogène, le réduisent.

L'acide arsénieux est un corps dimorphe, il se présente à nous sous deux formes : octaédrique et prismatique. Ainsi, si dans un tube en verre on met de l'acide arsénieux et que l'on ferme à la

lampe; si l'on met ce tube dans un autre en terre et que l'on entoure de sable, si l'on chauffe pendant huit à dix heures sur un fourneau à gaz en évitant le refroidissement, il se forme dans la partie la plus chauffée du tube des cristaux prismatiques et dans la partie la plus froide il s'est condensé des cristaux octaédriques.

C'est à Wœhler qu'est due la découverte de l'acide prismatique, il l'a trouvé dans les produits de la sublimation obtenus dans le grillage des minerais de Cobalt et de Nickel. Ordinairement l'acide arsénieux se dépose en octaédres sur les parois peu chaudes des chambres de condensation; si par une cause quelconque la température vient à s'élever d'une manière notable, il doit nécessairement s'y déposer des cristaux prismatiques (Debray).

L'acide arsénieux peut se présenter sous deux états isomériques, ce fait a été établi par Guibourt. Ainsi, si l'on fait condenser des vapeurs d'acide arsénieux dans un vase fortement chauffé on obtient une masse transparente qui a l'aspect vitreux et à laquelle on a donné le nom d'*Acide vitreux*. Si on abandonne cette masse à elle-même, elle devient opaque, prend un aspect analogue à la porcelaine sans varier de poids; ce n'est qu'une variété isomérique due à la formation de petits cristaux microscopiques, variété que l'on a nommée *Acide porcelanique*.

La formation de ces cristaux a lieu de la surface au centre, ainsi, lorsque l'on casse un morceau d'acide porcelanique, on aperçoit au centre de l'acide vitreux.

Si l'on fait bouillir de l'acide opaque en présence de l'eau, il se change en acide vitreux, et abandonné dans la liqueur refroidie l'acide vitreux au bout d'un certain temps repasse à l'état d'acide porcelanique.

M. Bussy a trouvé que l'acide vitreux est trois fois plus soluble dans l'eau que l'acide porcelanique.

Ces deux variétés ne diffèrent entre elles que par la quantité de

chaleur qu'elles renferment. M. Rose a fait remarquer que au moment du passage de l'acide vitreux en acide opaque, il se dégage de la chaleur avec lumière. Dans l'eau le passage étant lent on ne peut remarquer ce phénomène, mais si l'on prend un meilleur dissolvant de l'acide vitreux, l'acide chlorhydrique, si l'on fait bouillir et que l'on abandonne la liqueur au refroidissement, il se dépose des cristaux octaédriques d'acide opaque, et leur formation donne lieu à une telle quantité de chaleur qu'il en résulte une émission de lumière. Si l'on agite le flacon le nombre des cristaux augmente ainsi que l'intensité de la lumière.

La densité de l'acide vitreux est d'après Guibourt de 3.738 et celle de l'acide opaque 3.699.

Thénard a déterminé la composition de l'acide arsénieux, en brûlant de l'arsenic dans un excès d'oxygène. — On peut encore la déterminer en réduisant par le charbon de l'acide arsénieux et peser la quantité d'arsenic réduit.

On trouve ainsi.	Oxygène	24.24
	Arsenic	75.76
	Acide arsénieux	100.00

Et en équivalent.	$As =$	937.50
	$O^3 =$	300
	$AsO^3 =$	1237.50

En volume l'acide arsénieux est formé de 1 volume de vapeur d'arsenic et de 3 volumes d'oxygène condensés en un volume.

On l'obtient comme produit accessoire dans le grillage des minerais d'étain et de cobalt et comme produit principal par le grillage du fer arsenical.

On exécute cette opération dans des fours à reverbère qui communiquent avec des chambres où l'acide arsénieux vient se condenser.

On le purifie dans les laboratoires en le distillant de nouveau dans des cornues de grès ou de verre.

L'acide arsénieux forme avec les bases des *Arsénites.*

Les arsénites se décomposent pour la plupart au rouge en donnant ou de l'arsenic qui se volatilise et un arséniate ou de l'acide arsénieux et la base.

Les arsénites alcalins sont seuls solubles dans l'eau, les autres sont solubles dans l'acide chlorhydrique ou décomposés par lui.

Caractères de l'acide arsénieux et des arsénites.

L'acide sulfhydrique colore en jaune les dissolutions aqueuses d'acide arsénieux, sans y produire de précipité, ni dans celles des arsénites alcalins ; mais si on ajoute un acide fort (c'est le cas des arsénites insolubles, qui sont dissous dans un acide fort) il se produit aussitôt un précipité de protosulfure d'arsenic. (AsS^3). Un grand excès d'acide chlorhydrique n'empêche pas la précipitation ; les dissolutions alcalines ne sont pas précipitées. Ce précipité est facilement soluble dans les alcalis purs, les alcalis mono ou bicarbonatés et les sulfures alcalins. L'acide azotique bouillant le dissout et le décompose.

Si l'on fait digérer du protosulfure d'arsenic fraîchement précipité avec du bi-sulfite de potasse et de l'acide sulfureux il se dissout ; si l'on fait bouillir, il se forme un dépôt de soufre qu'une ébullition prolongée fait en grande partie disparaître, et la liqueur contient après que l'on a chassé l'acide sulfureux de l'arsénite et de l'hyposulfite de potasse.

$$2\,AsS^2 + 8\,(KO.\,2\,SO^2) = 2\,(KO\,A\,SO^3) + 6\,(KO.S^2O^2) + S^3 + 7\,SO^2$$

Si l'on fait détonner du tri-sulfure d'arsenic avec du carbonate et de l'azotate de soude, il se forme de l'arséniate et du sulfate de soude. Les dissolutions alcalines du sulfure d'arsenic bouilli avec

du carbonate hydraté ou de l'azotate basique de bismuth, donne du sulfure de bismuth et de l'arsénite de potasse.

Si on mélange du sulfure d'arsenic avec du carbonate de soude et un peu d'eau, si l'on chauffe ce mélange dans un tube en y faisant passer un courant d'hydrogène, tout l'arsenic réduit à l'état métallique se dépose sous forme de miroir à l'extrémité du tube effilé, ou s'échappe avec le gaz. (Henri Rose.) En effet la première action de la chaleur est de transformer le mélange en sulfo-arséniure de sodium et en arsénite de soude.

$$2\,AsS^2 + 4\,NaO.CO^2 = \underbrace{3\,NaS.AsS^3}_{\text{Sulfo arséniure de sodium}} + \underbrace{NaO.AsO^3}_{\text{Arsénite de soude}} + 4\,CO^2$$

la seconde action est de décomposer par une chaleur plus forte l'arsénite de soude en arsenic métallique et en arséniate de soude. D'après : ($5\,AsO^3 = 2\,As + 3\,AsO^5$) et l'action de l'hydrogène transformera l'arséniate de soude en hydrate de soude arsenic et eau. Le sulfo-arséniure de sodium sous l'action de la chaleur donne de l'arsenic métallique et du persulfure d'arsenic uni au sulfure de sodium. Tout l'arsenic est donc éliminé, sauf celui qui est contenu dans le persulfure d'arsenic, car ce dernier, forme avec le sulfure de sodium un composé que l'hydrogène n'attaque pas.

Le *sulfhydrate d'ammoniaque* donne aussi dans les liqueurs acides un précipité de trisulfure d'arsenic AsS^3

L'azotate d'argent ne produit rien, ou simplement un léger trouble jaunâtre dans les liqueurs aqueuses d'acide arsénieux ; mais si l'on ajoute quelques gouttes d'ammoniaque, on a un précipité jaune d'arsénite d'argent ($3\,AgO.AsO^3$); dans une dissolution d'arsénite neutre il se forme de suite. Ce précipité est soluble dans l'acide azotique et l'ammoniaque et même un peu dans l'azotate d'ammoniaque.

Le *sulfate de cuivre* donne dans les mêmes circonstances un précipité vert d'arsénite de cuivre soluble dans AzO^5 et dans l'ammoniaque.

Si l'on dissout l'acide arsénieux dans de la potasse caustique, ou si l'on ajoute à la dissolution d'un arsénite alcalin de la potasse et qu'on ajoute une dissolution un peu étendue de sulfate de cuivre, il se forme un liquide bleu limpide. Si l'on fait bouillir, il se forme alors un précipité rouge de protoxyde de cuivre, et il reste dans la liqueur de l'arsénite de potasse (le glucose et d'autres substances organiques donneraient le même résultat, cependant c'est une réaction très-sensible pour distinguer l'acide arsénieux de l'acide arsénique).

Si l'on chauffe une dissolution d'acide arsénieux additionné d'acide chlorhydrique avec une lame de cuivre bien décapée, il se forme sur le cuivre un dépôt métallique gris de fer. En lavant la lame et en la chauffant avec une solution ammoniacale, le dépôt se détache du cuivre et se dépose en paillettes; c'est de l'arséniure de cuivre. (Reinsch.)

L'hydrogène naissant donne en présence de l'acide arsénieux et des arsénites de l'hydrogène arsénié. Nous étudierons cette action à propos de l'appareil de Marsh.

Les arsénites ou l'acide arsénieux chauffés avec un mélange de carbonate de soude et de cyanure de potassium donnent de l'arsenic métallique, leur oxygène transforme une partie du cyanure en cyanate de potasse.

ACIDE ARSÉNIQUE.

L'acide arsénique est un corps solide tantôt transparent, tantôt blanchâtre; sa réaction est très-acide. Il se dissout lentement mais en grande quantité dans l'eau et est même déliquescent.

Si on évapore cette dissolution, on obtient des cristaux qui ont pour formule $As O^5 3 HO + Aq$. Cet hydrate en perdant le quatrième équivalent d'eau devient $As O^5 3 HO$ et se présente sous la forme d'aiguilles très-fines et deliquescentes. Ce dernier hydrate

chauffé perd un équivalent d'eau et on obtient des prismes très-solubles dans l'eau, qui ont pour formule $AsO^5 2 HO$ ou bien des petits cristaux nacrés peu solubles à froid qui ont pour formule $As O^5 HO$.

Tous ces hydrates chauffés donnent l'acide anhydre $As O^5$.

L'acide arsénique fond au rouge sans se décomposer, mais si l'on chauffe au-dessus il donne de l'oxygène et de l'acide arsénieux.

Le charbon et l'hydrogène le réduisent à une faible température.

L'acide sulfureux le décompose en donnant de l'acide arsénieux.

Il est très-vénéneux.

Il est formé de	arsenic	937.5
	oxygène	500
	A. arsénique	1437.5

et en volume : 1 volume d'arsenic en vapeur, et 5 volumes d'oxygène condensés en 1 volume.

On l'obtient en chauffant l'arsenic ou l'acide arsénieux avec l'acide azotique ou l'eau régale. On opère dans une cornue en prenant 8 parties d'acide arsénieux, 2 parties d'acide chlorhydrique et 24 parties d'acide azotique. On évapore jusqu'à consistance sirupeuse et on évapore ensuite à sec pour chasser l'excès d'acide azotique.

Les *arséniates* sont pour la plupart insolubles dans l'eau ; parmi ceux que l'on appelle neutres, il n'y a que ceux à base alcaline qui soient solubles dans l'eau. Presque tous les arséniates neutres et basiques peuvent supporter une forte chaleur sans se décomposer. Les arséniates acides perdent leur excès d'acide qui se transforme en acide arsénieux et en oxygène.

Caractères de l'acide arsénique et des arséniates.

L'acide sulfhydrique ne précipite pas les dissolutions alcalines, ni neutres. Dans les dissolutions acides, il produit d'abord avec un

dépôt de soufre la réduction de l'acide arsénique en acide arsénieux, puis un précipité de trisulfure AsS^3 mélangé de deux équivalents de soufre. On active la réaction en chauffant (70°). Si avant de traiter par l'acide sulfhydrique on ajoute à la liqueur contenant en dissolution, soit de l'acide arsénique, soit un arséniate, de l'acide sulfureux ou un sulfite alcalin avec de l'acide chlorhydrique, il y a réduction de l'acide arsénique avec formation d'acide sulfurique et si l'on traite par l'acide sulfhydrique, on a de suite et sans dépôt de soufre un précipité de trisulfure AsS^3.

Le sulfhydrate d'ammoniaque, dans les dissolutions neutres et alcalines transforme l'acide arsénique en trisulfure qui reste en dissolution à l'état de sulfosel (sulfo-arséniure ammoniacal); si on acidule par l'acidule chlorhydrique, on a le précipité de trisulfure qui se dépose et ce précipité n'est pas un mélange de sulfure avec du soufre, mais bien le quinti sulfure AsS^5. La chaleur favorise la réaction.

L'azotate d'argent donne un précipité rouge brique d'arséniate d'argent ($3\ AgO.\ AsO^5$) soluble dans l'acide azotique et l'ammoniaque, et qui se dissout même un peu dans l'azotate d'ammoniaque.

Le sulfate de cuivre donne dans les mêmes circonstances qu'avec les arsénites un précipité, vert bleuâtre d'arséniate de cuivre ($2\ CuO.\ HO\ AsO^5$).

Si l'on chauffe une dissolution étendue d'acide arsénique avec de l'acide chlorhydrique en présence d'une lame de zinc, il ne se produit pas de dépôt. Mais si on ajoute une grande quantité d'acide chlorhydrique, il y a un dépôt grisâtre comme pour l'acide arsénieux.

En présence de l'hydrogène naissant, il donne comme l'acide arsénieux de l'hydrogène arsénié.

Traité par un mélange de sulfate de magnésie, de sel ammoniac et d'ammoniaque, il se forme un précipité d'arséniate ammoniaco-magnésien ($2\ MgO.\ Az\ H^4O.\ AsO^5$), qui est comparable au

phosphate ammoniaco-magnésien, mais dont on peut le distinguer en traitant par l'azotate d'argent.

Avec le cyanure de potassium ou le chalumeau on a les mêmes réactions qu'avec l'acide arsénieux.

CHLORURE D'ARSENIC.

Le chlorure d'arsenic est un composé liquide que l'on obtient en faisant passer un courant de chlore sec sur de l'arsenic en poudre placé dans une cornue, communiquant avec un récipient refroidi. Tout d'abord la réaction marche toute seule, le chlorure distille sans chauffer; mais, à la fin, on chauffe légèrement pour volatiliser tout le chlorure.

La combinaison du chlore a lieu si facilement, que si l'on projette de l'arsenic en poudre dans un flacon rempli de chlore, il brûle avec une vive lumière en donnant du chlorure d'arsenic très-volatil.

Il bout à 132°. Il est plus lourd que l'eau, et celle-ci le décompose en le transformant en acide chlorhydrique et en acide arsénieux qui reste en dissolution.

$$As\,Cl^3 + 3\,HO = AsO^3 + 3\,HCl.$$

La densité de la vapeur est de 6.3.

Comme le chlorure d'arsenic échange simplement son chlore contre de l'oxygène pour donner de l'acide arsénieux, on admet pour la formule du chlorure d'arsenic $As\,Cl^3$. Cette formule represente quatre volumes.

BROMURE D'ARSENIC.

Le brome se combine directement avec l'arsenic pour donner un bromure d'arsenic, qui par l'eau se décompose en acide bromhydrique et en un composé nacré qui renferme du bromure d'arsenic et de l'acide arsénieux.

IODURE D'ARSENIC.

L'iodure d'arsenic est un corps d'un rouge pourpre foncé, fusible, volatil, plus lourd que l'eau qui le décompose en donnant de l'acide iodhydrique, de l'acide arsénieux et un sous-iodure d'arsenic (ce produit est un composé blanc nacré qui, par la chaleur, donne de l'iodure d'arsenic et de l'arsenic métallique).

Pour obtenir l'iodure d'arsenic, on fait fondre de l'arsenic avec de l'iode dans un matras; la combinaison s'opère et l'iodure formé fond. On laisse refroidir, puis on brise le matras; on introduit le contenu dans une petite cornue et on chauffe, l'iodure distille.

ARSÉNIURES D'HYDROGÈNE.

On connaît deux combinaisons de l'arsenic avec l'hydrogène.

La première, dont on connaît mal la composition, se forme quand on décompose l'arséniure de potassium par l'eau. Si l'on emploie l'arsenic comme électrode négative dans la décomposition de l'eau, on l'obtient encore.

La seconde, l'hydrogène arsenié ou arseniqué, a été étudié par M. Dumas. C'est un gaz incolore doué d'une odeur aliacée, d'une densité = 2.69, soluble dans l'eau (1/5 de son volume). Il se liquéfie vers moins 30°. Par la chaleur, il se décompose en arsenic et en hydrogène; l'électricité agit de même.

Lorsqu'on enflamme un mélange d'hydrogène arsénié avec de l'oxygène, il y a d'abord décomposition; si la quantité d'oxygène est faible, il se forme de l'eau et un dépôt d'arsenic: en un mot, c'est l'hydrogène qui s'empare le premier de l'oxygène; mais si celui-ci est en excès, alors il y a détonation, et il se forme de l'eau et de l'acide arsénieux.

L'hydrogène arsénié humide abandonné dans un flacon se décompose en formant un composé arsenical.

Il brûle avec une flamme livide.

Le chlore, le brome, l'iode le décomposent en s'emparant de son hydrogène. L'action avec le chlore est très-violente.

Le soufre, le phosphore, l'étain, le potassium, le sodium le décomposent en s'emparant de l'arsenic et en dégageant l'hydrogène.

Il n'est pas absorbé par les alcalis.

Il précipite les sels métalliques, principalement les sels d'argent, en donnant de l'eau, de l'acide arsénique et le métal qui se précipite. Lassaigne a employé cette réaction pour reconnaître l'hydrogène arsénié.

Il est très-vénéneux. Gehlen mourut pour en avoir respiré une petite quantité.

On analyse ce gaz en le chauffant avec du potassium ou de l'étain qui se combinent à l'arsenic et dégagent l'hydrogène. On trouve qu'un volume d'arsenic en vapeur et six volumes d'hydrogène s'unissent pour donner quatre volumes d'hydrogène arsénié.

Il se produit toutes les fois qu'un des composés oxygénés de l'arsenic rencontre de l'hydrogène naissant.

Pour le préparer, on fond du zinc avec de l'arsenic et on traite cet alliage par l'eau et l'acide sulfurique.

$$As\,Zn^3 + 3\,(SO^3\,HO) = As\,H^3 + 3\,(ZnO\,SO^3).$$

Il est toujours mélangé d'hydrogène, car tout le zinc n'est pas uni à l'arsenic, et il se produit une réaction secondaire qui donne lieu à de l'hydrogène.

SULFURES D'ARSENIC.

Il existe plusieurs sulfures d'arsenic dont quelques-uns sont sans importance. Nous ne traiterons que les principaux.

On trouve dans la nature deux sulfures d'arsenic. L'un a pour

formule AsS^2 : c'est le *réalgar;* l'autre, qui, par sa composition, rappelle l'acide arsénieux, a pour formule : AsS^3, et s'appelle l'*orpiment.*

On trouve le réalgar sous forme de prismes rhomboïdaux obliques, d'un beau rouge brun, insolubles dans l'eau. C'est un sulfacide; il forme avec les bases des sulfosels; il sert en pyrotechnie pour préparer le feu indien.

On peut le préparer artificiellement en chauffant un mélange d'arsenic et de soufre (1 équivalent de As pour 2 de soufre) ou d'acide arsénieux avec du soufre (2 de AsO^3 pour 5 de soufre). On le distille pour le purifier.

On rencontre l'orpiment sous la forme de prismes obliques d'une couleur jaune.

Chauffé en vase clos, il commence par fondre et se sublime ensuite; chauffé à l'air, il brûle avec une flamme pâle et donne de l'acide sulfureux et arsénieux.

C'est un sulfacide puissant qui se combine avec les sulfures alcalins; il se dissout dans les alcalis fixes, dans l'ammoniaque, et, à l'ébullition, chasse l'acide carbonique des carbonates alcalins en donnant des sulfosels et des arsénites.

L'acide azotique et l'eau régale le décomposent.

On peut le préparer artificiellement par *voie sèche* en distillant un mélange d'acide arsénieux et de soufre; par *voie humide* en traitant par un courant d'hydrogène sulfuré une dissolution d'acide arsénieux.

On obtient un autre sulfure dont la formule est $As\,S^5$ en décomposant un arséniate dissous dans l'hydrogène sulfuré. A cause de son analogie avec l'acide arsénique, on l'a appelé sulfo-arsénique; de même qu'on a appelé le sulfure $As\,S^3$ sulfo-arsénieux.

L'acide sulfo-arsénic est d'une couleur jaune comme le sulfure $As\,S^3$, mais tous deux ne se précipitent pas par l'hydrogène sulfuré de la même façon. Ainsi, si on les prépare tous deux, on traitera pour préparer le trisulfure une dissolution d'un arsénite

par l'hydrogène sulfuré, et pour préparer le quinti-sulfure une dissolution d'un arsénite. On remarque alors que dans la dissolution de l'arsénite le précipité se forme de suite, tandis que dans celle de l'arséniate, le précipité ne se forme qu'après un temps assez long, ou de suite par l'addition d'acide chlorhydrique. Cela tient à ce que tout l'oxygène de l'arséniate est remplacé par du soufre pour donner un sulfo-arséniate qui est assez stable et reste en dissolution. Si on vient alors à traiter par un acide, le sulfo-arséniate se décompose et l'acide sulfo-arsénique se précipite (Malaguti).

L'hydrogène réduit difficilement ces sulfures. On emploie ces sulfacides comme substances colorantes pour l'impression sur toile.

TOXICOLOGIE DE L'ARSENIC.

L'arsenic appartient à la classe des poisons hyposthénisants, c'est-à-dire de ceux qui comme symptôme le plus caractéristique amènent une prostration, une dépression générale des forces.

L'étude chimico-légale de ce corps a perdu de son importance, par la diminution considérable dans le nombre des empoisonnements par l'arsenic. En effet, la statistique nous apprend que après avoir été presque le seul poison employé, on voit le chiffre des empoisonnements par ce corps tomber en 1851 à 35, en 1852 à 42, en 1862 à 3, tandis que nous voyons le nombre de ceux par le phosphore augmenter. Mais l'histoire des empoisonnements par l'arsenic offrira toujours de l'intérêt. C'est l'arsenic qui a servi dans la plupart des empoisonnements historiques à l'époque où la science était encore impuissante à les découvrir. Et maintenant le nombre et la variété des substances arsenicales employées est si grand que toujours il arrivera soit des accidents, soit des empoisonnements par ce corps.

Si nous recherchons quels sont les composés arsenicaux et leurs préparations les plus employées soit dans l'industrie, soit dans les

arts, et qui peuvent donner lieu à des empoisonnements, nous voyons en première ligne l'acide arsénieux.

C'est de tous les composés arsenicaux celui qui a été le plus employé à cause de son peu de saveur facilement masquée par celle du liquide dans lequel on l'administre.

Il a donné lieu aussi à un grand nombre d'accidents; du reste il est très-répandu sous plusieurs formes dans le commerce et les arts.

On l'a employé et on l'emploie encore pour la destruction des animaux nuisibles.

Il entre dans la composition de certaines poudres épilatoires employées par les orientaux.

Il se trouve dans certaines pâtes escharotiques employées dans les affections cancéreuses.

Il entre dans la formule du savon de Bécœur.

Aujourd'hui pour la préparation des rouges d'Aniline et de fuschine les ouvriers ont à leur disposition une grande quantité d'acide arsénieux.

On vend encore sous le nom de mine de Cobalt ou de Cobolt une poudre noire pour tuer les mouches qui contient une grande quantité d'acide arsénieux.

On emploie une grande quantité de verts arsenicaux pour la fabrication des papiers peints, sous le nom de vert de Schwimfurt, de vert de Schèele de vert anglais, etc., qui sont des arsenites et des arseniates de cuivre et qui causent des intoxications chez les ouvriers qui les préparent par la poussière qui est respirée.

Il est arrivé aussi un grand nombre d'accidents par la liqueur de Fowler (arsenite de potasse) et la liqueur de Pearson (arseniate de soude).

Le sulfure jaune d'arsenic artificiel est employé dans les chamoiseries comme épilatoire.

Tous les composés arsenicaux sont plus ou moins toxiques suivant leur solubilité plus ou moins grande. Ainsi nous voyons que

le sulfure d'arsenic (natif) n'est presque pas toxique étant insoluble; tandis que le sulfure artificiel qui contient jusqu'à 90 pour 100 d'acide arsénieux est très-toxique.

L'arsenic n'agit pas seulement pris à l'intérieur, mais bien aussi par l'usage externe, par absorption lorsqu'il est appliqué sur une surface denudée, sur une plaie. Ainsi M. Tardieu cite un empoisonnement par le sulfure d'arsenic artificiel appliqué dans les profondeurs d'un cancer par un empirique du nom de Jannin.

On a cherché à déterminer à quelle dose les composés arsenieaux étaient capables de donner la mort, mais on comprend que c'est un chiffre qui différera suivant les circonstances; du reste, quand il s'agit d'un empoisonnement, la dose est beaucoup plus que suffisante et il importe peu de savoir quelle quantité a été ingérée, il suffit de savoir qu'elle a donné la mort. Cependant dans des expériences qui ont été faites à ce sujet, le docteur Lachèse a trouvé que 5 à 10 centigrammes d'acide arsénieux pouvaient donner la mort.

Avec l'habitude, en commençant par une petite dose et en augmentant chaque jour, on peut arriver à prendre de grandes quantités d'acide arsénieux. Ainsi, certains habitants des montagnes, connus sous le nom de Toxicophages, arrivent à prendre jusqu'à 0,20 cent. environ d'acide arsénieux par jour. Cela les tient dans un embonpoint qu'ils aiment et leur facilite la respiration pour gravir les pentes rapides de leur pays.

Souvent les maquignons, dans un but de fraude, font prendre à leurs chevaux de l'acide arsénieux pour leur donner de l'embonpoint et une certaine vigueur; ces chevaux après leur vente maigrissent malgré une abondante nourriture lorsqu'on cesse l'emploi de l'arsenic.

Cet usage immodéré de l'arsenic a produit de nombreux accidents souvent suivis de mort.

RECHERCHE DU POISON.

Dans les recherehes ehimieo-légales, il peut se présenter deux eas.

1° La mort n'a pas suivi l'empoisonnement et la justiee met à la disposition du ehimiste des substances solides et liquides dans lesquelles il faudra reehercher la nature du poison. Ces substanees se composent de la matière solide ou liquide qui aura donné la mort, des vomissements et de l'urine. Il faudra dans l'examen des urines tenir eompte de l'élimination du poison qui a lieu d'après M. Chatin au bout de douze à quinze jours suivant la constitution de l'individu.

2° La mort a eu lieu, et avec les substances préeédentes l'expert recevra les prineipaux organes extraits du cadavre de la victime, afin d'y reehereher la substanee vénéneuse.

Lorsque l'on fait l'autopsie du eadavre, il faut ouvrir l'setomac et l'étaler sur une table bien propre où l'on pourra examiner toute la surfaee interne et tous les replis. On trouve souvent (vu la faible solubilité de l'aeide arsénieux et des sulfures) des petits grains blanes ou jaunes qui sont de l'acide arsénieux ou du sulfure d'arsenic. On enlève ces petits points, on les recueille pour les examiner.

Il arrive souvent que l'on trouve des grains blanes qui ne sont pas de l'acide arsénieux, mais qui ne sont eonstitués que par de l'albumine et des matières grasses.

Examen des points blancs ou jaunes trouvés dans l'estomac, ou d'une poudre blanche ayant servi à l'empoisonnement.

1° Projetés sur des eharbons ardents ils répandent une odeur d'ail intense;

2° On plaee un fragment de la substance dans un petit tube

de verre fermé à une de ses extrémités, puis des petits fragments de charbon, on essuie bien le tube avec du papier buvard, on porte le charbon au rouge, ensuite on chauffe la substance ; s'il y a de l'acide arsénieux il est réduit par le charbon et l'arsenic métallique vient former un petit anneau brillant.

3° On mélange un fragment de la substance avec du flux noir ou un mélange de carbonate de soude calciné et de charbon. On introduit ce mélange dans un petit tube long de 0 m. 15 cent. et d'un diamètre de 5 millimètres. On recouvre le tout d'une couche de charbon de telle sorte que le tout fasse une hauteur de 0 m. 02 cent. environ. On chauffe légérement, il se dégage de la vapeur d'eau que l'on enlève au moyen de papier brouillard roulé sur lui-même. On chauffe progressivement jusqu'au rouge. Si la matière est arsenicale, à quelque état que se trouve l'arsenic, il se formera à peu de distance de la partie chauffée un anneau brillant d'arsenic métallique.

4° L'anneau formé se déplace s'il est chauffé et se reforme à peu de distance.

Si on coupe le tube par la partie fermée et que l'on chauffe l'anneau, l'arsenic s'oxyde et va se déposer plus loin sous la forme de petits cristaux très-transparents, tétraédriques, très-visibles à la loupe.

5° On examine par les réactifs ces petits cristaux ; pour cela on enlève avec deux traits de lime les deux extrémités du tube, de manière à ne laisser que la partie occupée par l'anneau blanc. On plonge cette partie dans un petit tube à expérience et on verse un mélange d'eau distillée et d'acide chlorhydrique (15 parties d'eau, 1 partie HCl.) de manière à recouvrir le petit tube ; le sublimé blanc se dissout. On recherche alors dans la liqueur tous les caractères de l'acide arsénieux : On traite une partie du liquide par l'hydrogène sulfuré en solution récente. Il se précipite des flocons jaunes de sulfure d'arsenic. On lave le précipité par plusieurs décantations pour enlever l'extrait d'acide chlorhydrique et on traite

le précipité par l'ammoniaque, il se dissout instantanément ainsi que dans les sulfures alcalins.

Une autre partie de la liqueur traitée par une solution de sulfate de cuivre ammoniacal, donne un précipité vert d'arsenite de cuivre (vert de Schecle). On prépare la solution de sulfate de cuivre ammoniacal, en ajoutant à du sulfate de cuivre en solution de l'ammoniaque jusqu'à ce que le précipité qui se forme soit redissous; il faut éviter un excès d'ammoniaque car l'arsenite de cuivre est très-soluble dans l'ammoniaque ainsi que dans les acides même faibles.

6° On chauffe dans une boule soufflée à l'extrémité d'un petit tube la matière à examiner mélangée avec 5 ou 6 fois son poids d'un mélange à parties égales de carbonate de soude et de cyanure de potassium, le mélange ne doit occuper que le tiers de la boule et le tube doit être très-sec. On chauffe fortement, et si la substance est arsenicale, il se forme un miroir que l'on examine comme précédemment.

Ce procédé est très-bon, en ce sens qu'il s'applique à n'importe quel composé arsenical. M. Bouis dit qu'en chauffant le mélange dans un courant d'acide carbonique, on peut obtenir un anneau très-visible avec un dixième de milligramme de sulfure d'arsenic.

7° Un autre procédé permet de reconnaître les plus petites quantités d'acide arsénieux. On met dans un tube un fragment de la substance avec le double d'acétate de potasse ou de soude, on chauffe, et si c'est de l'acide arsénieux, il se dégage une forte odeur, particulière, très-désagréable due à la formation d'oxyde de cacodyle.

Examen des liquides ayant servi à l'empoisonnement, ou de l'urine.

Si on a affaire à un liquide incolore et ne contenant pas de matières organiques qui pourraient masquer les réactions, on opère

sur le liquide lui-même en déterminant le poison par les réactifs et même il peut y avoir intérêt à le doser.

Mais si le liquide est ou du café, du lait, du bouillon, du vin, etc., substances dans lesquelles on administre l'acide arsénieux ordinairement, ou si c'est de l'urine, il faudra se débarrasser de la matière organique qui, non-seulement masque les réactions de l'arsenic et de ses composés, mais encore les détruit complétement. Pour cela, on opérera comme il sera indiqué dans le paragraphe suivant, en considérant ces liquides comme les organes eux-mêmes.

Examen des organes.

Que les essais précédents aient donné un résultat ou non, il faudra toujours rechercher le poison dans les organes qui auront été remis au chimiste.

Les organes dans lesquels il faudra rechercher l'arsenic sont l'estomac, le foie, les intestins et le cerveau.

Il ne faudra pas s'arrêter à cette considération que tel ou tel organe contient plus ou moins d'arsenic qu'un autre, car, comme l'arsenic agit par absorption, au bout d'un certain temps les rôles seront changés ; ainsi, si l'examen a lieu presque aussitôt l'empoisonnement, l'estomac contiendra plus d'arsenic, mais dans un temps plus long, le foie en contiendra plus que l'estomac.

Pour rechercher l'arsenic dans les organes il y a deux moyens :

Ou retirer le poison sans destruction de la matière ;

Ou destruction de la matière organique, de manière à ne plus avoir que des substances minérales parmi lesquelles se trouvera l'arsenic.

Séparation du poison sans destruction de la matière organique.

Un moyen qui a été indiqué en 1862, par M. Graham, est la *dialyse*.

Cette méthode repose sur la séparation des corps par diffusion au travers d'une membrane poreuse.

Un dialyseur se compose de deux vases en verre placés l'un dans l'autre, de manière que celui qui est à l'intérieur soit suspendu dans l'eau distillée que contient le vase extérieur. Le fond du vase intérieur est formé par une membrane poreuse qui est ordinairement du parchemin végétal, obtenu en faisant tremper pendant peu de temps du papier non collé dans l'acide sulfurique; c'est dans ce dernier que l'on place la substance à examiner réduite en pâte.

On met dans le dialyseur la matière à examiner, de manière à former une couche de 10 à 12 millimètres, soit de la matière vomie, soit du foie que l'on pile dans un mortier de façon à le réduire en pâte. On plonge le fond du vase intérieur dans le vase extérieur contenant de l'eau distillée. Au bout de vingt-quatre heures (l'eau n'est pas colorée) on concentre par l'évaporation, et on recherche par les réactifs l'acide arsénieux ou l'acide arsénique dans le liquide.

Ce procédé réussit assez bien si l'on a affaire à de l'acide arsénieux ou de l'acide arsénique mélangés à des matières organiques (comme pour les vomissements), mais dans les recherches chimico-légales, il peut se faire que l'on ne retrouve pas d'arsenic, là où il y a eu empoisonnement par ce corps, car il a pu être transformé en partie en sulfure, et, de plus, on sait que l'arsenic forme avec la matière organique et surtout avec les corps gras, des combinaisons insolubles qui ne traversent pas la membrane poreuse et l'arsenic ne peut être révélé.

Un autre procédé repose sur la volatilisation du chlorure d'arsenic. Ce procédé fut indiqué par Schneider, en 1853.

On prend une partie des matières à examiner, on les coupe en morceaux et on les place dans une cornue de verre tubulée; on y ajoute des fragments de chlorure de sodium fondu, et on ajoute de l'eau de manière à faire baigner le tout. On adapte à la cornue un récipient ou mieux un tube recourbé allant plonger dans de

l'eau distillée. Ceci fait, on verse peu à peu par le tube à entonnoir de l'acide sulfurique, et l'on chauffe modérément la cornue. L'acide chlorhydrique qui se dégage entraîne le chlorure d'arsenic formé, chlorure qui, au contact de l'eau, se décompose et donne de l'acide arsénieux qui reste en dissolution. On fait alors tomber de l'acide sulfurique jusqu'à complète transformation en chlorure d'arsenic, ce dont on s'assure en essayant les dernières portions de la liqueur qui distille. On a ainsi dans le récipient tout l'arsenic à l'état d'acide arsénieux. On précipite alors la liqueur par l'hydrogène sulfuré et on transforme, si l'on veut, le sulfure lavé en arsenic par le cyanure de potassium, ou bien on concentre le liquide et on le verse dans l'appareil de Marsh.

Il faut pour que ce procédé soit applicable, que l'arsenic soit dans les matières à l'état d'acide arsénieux, s'il s'y trouvait à l'état d'acide arsénique, il faudrait d'abord traiter les matières par l'acide sulfureux ou un sulfate alcalin, afin de le ramener à l'état d'acide arsénieux. Ensuite pour que l'excès d'acide sulfureux ne nuise pas, on ajoute une petite quantité de sesquichlorure de fer avant la distillation.

On a proposé de remplacer le chlorure de sodium et l'acide sulfurique par l'acide chlorhydrique. Mais il faut pousser trop loin l'opération et les matières se boursouflent et noircissent avant la volatilisation de l'arsenic.

Ce procédé exige que l'appareil soit bien monté, afin de ne pas laisser échapper le chlorure d'arsenic qui est très-volatil; il peut entre des mains peu habiles donner de mauvais résultats.

DESTRUCTION DE LA MATIÈRE ORGANIQUE.

Les moyens employés pour la destruction des matières organiques sont en grand nombre; nous ne donnerons que ceux qui donnent les meilleurs résultats et que l'on emploie de préférence.

Par l'azotate de potasse. — Un de ces procédés fut proposé par Rapp, en 1817 : on projette par petites portions les matières coupées, préalablement desséchées et mélangées avec un poids convenable d'azotate de potasse pur, dans un creuset chauffé au rouge.

Un excès de nitrate de potasse deviendrait nuisible, il faut faire un essai par tâtonnement sur 15 à 20 grammes de la matière et calculer ce qu'il faut pour la masse, afin que la matière organique sont détruite entièrement.

On traite le résidu du creuset par l'eau acidulée d'acide sulfurique qui détruit l'azotate et on évapore pour chasser les produits nitreux. On reprend le résidu par l'eau, on filtre et on soumet le liquide soit aux réactifs, ou on l'introduit dans l'appareil de Marsh.

Ce procédé a un grand inconvénient, il y a des projections qui font perdre de la matière. De plus il est très-long et d'une exécution délicate.

On a proposé comme modification de faire bouillir les matières avec de l'acide azotique ou de la potasse, et de neutraliser l'un ou l'autre de manière à reproduire de l'azotate de potasse ou de soude ; ce procédé présente les mêmes inconvénients.

Par l'acide chlorhydrique et le chlorate de potasse. — Il existe un autre procédé qui repose sur la transformation de l'acide arsénieux en acide arsénique.

On met les organes coupés par petits morceaux dans une capsule de porcelaine et on y ajoute de l'acide chlorhydrique de manière à former une bouillie claire. On place la capsule sur un bain-marie, on y projette de temps en temps et en ayant soin de remuer, des petites portions de chlorate de potasse (environ 2 gr. il ne faut pas en ajouter plus à la fois ce qui pourrait donner des accidents.)

Il se dégage des composés oxygénés du chlore ClO^3 ClO la liqueur jaunit, s'éclaircit et retient en suspension des fibres de tissus et de la matière grasse; on chauffe pour chasser l'excès des composés de chlore et on jette sur un filtre *mouillé* qui empêche la matière grasse de passer, et laisse écouler le liquide limpide. On soumet ce liquide à l'évaporation et on le porte à l'appareil de Marsh, ou on l'essaie par les réactifs.

Par l'acide sulfurique. — Ce procédé de carbonisation fut indiqué par Flandin et Danger. Il consiste à carboniser les matières par l'acide sulfurique et à reprendre par l'eau. Pour cela on coupe la partie à examiner en petits morceaux et on les met dans une cornue portant un bouchon à l'émeri et communiquant avec un récipient plongeant dans l'eau froide. On verse sur ces morceaux le tiers de leur poids d'acide sulfurique concentré; on chauffe doucement la cornue au bain de sable en agitant continuellement avec une baguette de verre. On observe alors que la matière se liquéfie, noircit, s'épaissit, se boursoufle en dégageant beaucoup de gaz, puis enfin se carbonise.

On continue ainsi jusqu'à ce que l'on obtienne un carbon sec et friable. On laisse alors refroidir la cornue; on recueille d'une part le liquide distillé et de l'autre on détache le charbon que l'on broie dans une capsule de porcelaine. On humecte dans cette même capsule le charbon avec de l'eau régale et on chauffe au bain de sable, ce qui amène la transformation de l'acide arsénieux en acide arsénique. On évapore à siccité, puis on reprend par l'eau on fait bouillir et on jette sur un filtre Berzélius. (Si la carbonisation est complète, le liquide doit passer incolore. Dans le cas contraire, on ajoute un peu d'acide sulfurique et évapore à siccité, on traite par l'eau régale et on reprend par l'eau bouillante.) On lave le charbon sur le filtre, on réunit les liqueurs et on les évapore en chauffant au bain de sable (150° environ) de manière à chasser toute trace de vapeurs nitreuses.

On a alors un liquide que l'on peut verser dans l'appareil de Marsh et examiner.

Ce procédé a des inconvénients; il est très-long d'opérer la carbonisation dans une cornue et très-difficile d'éviter les boursouflements; aussi habituellement on opère la carbonisation dans une capsule en porcelaine vernissée. Ce moyen est très-commode, mais il donne lieu à une perte d'arsenic car les organes contiennent toujours en plus ou moins grande quantité du chlorure de sodium, de telle sorte que pendant la carbonisation, il se forme du chlorure d'arsenic très-volatil.

On évite cette perte en ajoutant de temps en temps une petite quantité d'acide azotique qui amène l'acide arsénieux à l'état d'acide arsénique, lequel ne peut se transformer dans ces conditions en chlorure d'arsenic.

M. Blondlot a signalé ce fait que, pendant la putréfaction et la carbonisation des matières par l'acide sulfurique, il y a formation de sulfure d'arsenic qui reste dans le charbon. Il a conseillé de laver le charbon déjà épuisé, par l'eau ammoniacale, d'évaporer à sec et de décomposer le sulfure par l'eau régale, de reprendre par l'eau bouillante qui dissoudrait l'acide arsénique formé, et de réunir la seconde liqueur à la première.

Ce traitement est inutile; car, en ajoutant comme nous l'avons indiqué, de l'acide azotique de temps en temps, on empêche ainsi la formation du sulfure d'arsenic, et si même il s'en formait des traces, il sera détruit dans le traitement par l'eau régale.

De plus l'observation de M. Blondlot est fausse; la coloration jaune qu'il obtenait en traitant le charbon déjà épuisé, par l'eau ammoniacale n'est pas due au sulfure d'arsenic, mais bien à des *produits ulmiques* formés pendant la carbonisation.

Il faut aussi examiner le liquide qui a distillé. Il est ordinairement coloré, quelquefois recouvert des matières graisseuses et empyreumatiques. L'arsenic y est à l'état de chlorure. On traite par l'acide azotique pur et on évapore à siccité; le résidu est alors

de l'aeide arsénique, on reprend par l'eau et on porte à l'apparei de Marsh.

EXAMEN DES LIQUEURS.

Appareil de Marsh. — Cet appareil fut inventé par Marsh en 1836; il a été modifié par Chevalier et Orfila et enfin une eommission de l'Aeadémie des seienees adopta eelui dont on se sert aujourd'hui.

Cet appareil repose sur le fait que : si l'on met une dissolution aeide ou neutre d'acide arsénieux ou d'un arsénite ou bien encore d'acide arsénique et d'un arséniate, avee du zine, de l'eau et de l'aeide sulfurique, il se forme de l'hydrogène arsénié (AsH^3). Ce gaz se déeompose par la ehaleur en hydrogène et en arsenie métallique. Il brûle avee une flamme livide et donne de l'eau et de l'aeide arsénieux. Mais si dans la flamme on interpose un eorps froid, l'arsenic qui n'a pas eu le temps de s'oxyder se dépose à l'état métallique et forme une tache noire brillante.

Tel qu'il a été modifié par l'Académie l'appareil se eompose de :

Un flaeon à deux tubulures dans lequel on produit l'hydrogène au moyen du zinc acide sulfurique et d'eau (zine granulé pur et aeide sulfurique *étendu* de 3 parties d'eau); on y ajoute quelques gouttes de ehlorure de platine; à une de ces tubulures est adapté un tube droit qui plonge jusque dans le liquide, à l'autre se trouve un tube reeourbé portant une boule destinée à arrêter l'eau entraînée, puis un tube plus large rempli d'amiante. A ee dernier est adapté un autre tube en verre peu fusible, privé de plomb, de 7 millimètres de diamètre ; il est entouré de clinquant et destiné a être chauffé; son extrémité est effilée. L'appareil se eompose eneore d'un tube de Liebig eontenant de l'azotate d'argent et destiné à arrêter les traees d'arsenie qui éehappent à la déeomposition lorsque l'on chauffe le tube pour obtenir des anneaux.

Pour se servir de l'appareil on fait done, comme nous venons

de le dire, dégager l'hydrogène; quand on juge que tout l'air est chassé, on allume le gaz qui se dégage à l'extrémité du tube effilé (il est bon d'envelopper le flacon d'un linge mouillé, pour se mettre à l'abri des accidents, dans le cas où il resterait encore de l'air et où il y aurait explosion). On s'assure que ni l'appareil, ni le zinc, ni l'acide sulfurique ne contiennent d'arsenic; pour cela on écrase la flamme avec une soucoupe en porcelaine. Si l'hydrogène est mêlé d'hydrogène arsénié il se forme sur la porcelaine des taches d'un brun noirâtre. Si cela n'a pas lieu et dans une opération délicate, on chauffe le tube recouvert de clinquant, de manière à le porter au rouge, et on attend s'il ne se forme pas dans le tube de dépôt d'arsenic. Lorsque l'on est convaincu que l'hydrogène est bien pur, on fait tomber par le tube à entonnoir le liquide dans lequel on veut rechercher l'arsenic puis on lave le tube à l'eau distillée.

Il faut en ajouter peu à la fois, car si le liquide contenait trop d'arsenic le dégagement serait trop tumultueux et l'on ne pourrait continuer l'opération.

Si le liquide introduit renferme un composé oxygène ou haloïde d'arsenic, aussitôt il se dégage avec l'hydrogène de l'hydrogène arsénié qui donne à la flamme une teinte bleuâtre par suite de l'arsenic réduit qui brûle. En même temps on écrase la flamme avec une soucoupe ou mieux avec une petite capsule en porcelaine, il se dépose alors des taches d'arsenic métallique non oxydé (nous pensons qu'il vaut mieux recueillir les taches dans des petites capsules en porcelaine, ce qui sera plus commode pour opérer les réactions sur ces dernières).

On recueille donc ainsi des taches en plus grand nombre possible, mais avant de tout recueillir on chauffe une partie du tube recouvert de clinquant, il se forme alors un anneau d'arsenic à peu de distance de la flamme. En changeant celle-ci de place on obtient ainsi plusieurs anneaux que l'on sépare au moyen de traits de lime et que l'on conserve pour examiner.

Les anneaux sont très-utiles pour les opérations qui vont suivre, mais les taches permettent un plus grand nombre d'opérations, il faut donc recueillir les deux en plus grand nombre possible.

Une observation importante a été faite par M. Blondlot. Ce chimiste a observé que, si l'on met dans l'appareil de Marsh du zinc très-pur, de l'acide sulfurique contenant un peu d'acide azotique ou quelques composés nitreux avec une faible solution d'acide arsénieux, il y a formation *d'hydrure d'arsenic* solide qui se dépose sur le zinc et n'est plus attaquable par la liqueur acide, de telle façon qu'il n'y a pas de dégagement d'hydrogène arsénié, et par suite pas de formation de taches arsenicales lorsqu'on fera marcher l'appareil à blanc.

Une erreur inverse peut se produire. Si on n'emploie pas du zinc bien purifié et privé de tout son arsenic, ainsi que de l'acide sulfurique non privé de toute vapeur nitreuse, il y aura, lorsqu'on fera marcher l'appareil à blanc, production d'hydrure d'arsenic qui n'est pas révelé, et si on introduit un liquide ayant épuisé un charbon mal fait, c'est-à-dire contenant un peu de matière organique, il y a alors en présence de ces matières organiques attaque de l'hydrude solide et formation d'hydrogène arsénié; on obtiendra donc des taches arsenicales avec une liqueur qui ne contient pas d'arsenic.

Ceci peut donc induire en erreur, car c'est lorsque la carbonisation sera la mieux faite, que le zinc sera le plus pur, si l'acide sulfurique ou le liquide ayant épuisé le charbon, contiennent un peu de composés nitreux, que l'on n'aura pas de taches arsenicales avec une substance qui en contenait même en assez grande quantité.

M. Blondlot a remarqué en outre que ces phénomènes n'avaient pas lieu en présence de certains corps, comme le cuivre, le plomb et leurs sels, ou en présence de certaines matières organiques comme la gomme, le sucre. Il a donc conseillé d'introduire dans

l'appareil de Marsh, avant l'essai à blanc un peu de sucre candi qui s'oppose à la formation de l'hydrure d'arsenic.

Il faut bien se garder d'introduire dans l'appareil, de l'acide sulfureux ou des corps capables de le produire, car sous l'influence de l'hydrogène il donne lieu à de l'hydrogène sulfuré qui précipite l'arsenic à l'état de sulfure qui ne donne rien à l'appareil de Marsh.

Il n'y a pas de dégagement en présence d'un sel de mercure.

Il faut s'assurer que le liquide ne renferme pas d'acide azotique, car celui-ci, en présence de l'hydrogène naissant, donne lieu à de l'ammoniaque et à des composés oxygénés de l'azote qui eux en présence de l'hydrogène forment des mélanges détonants.

Le chlore aurait aussi le même inconvénient.

Il ne faut pas laisser élever la température du vase où se dégage l'hydrogène, ni verser de l'acide sulfurique concentré, car il pourrait y avoir production de taches qui ne seraient pas arsenicales, par suite de la formation de *l'oxysulfure de zinc*. Ces taches seraient faciles à distinguer, elles ne sont pas aussi noires que celles données par l'arsenic et n'ont pas les mêmes caractères, mais il vaut mieux les éviter en étendant d'eau l'acide sulfurique.

EXAMEN DES TACHES ET DES ANNEAUX.

Les taches et les miroirs d'arsenic peuvent se confondre avec ceux fournis par l'antimoine. On sait en effet que, en présence de l'hydrogène naissant, les oxydes d'antimoine donnent de l'hydrogène antimonié qui, par la chaleur, se décompose comme l'hydrogène arsénié et donne, si l'on écrase la flamme, de l'eau et une tache, et si l'on chauffe le tube à dégagement un anneau.

On peut encore confondre les taches d'arsenic, comme nous l'avons vu dans le paragraphe précédent, avec des taches produites par de l'oxysulfure de zinc.

Il peut arriver qu'en essayant dans l'appareil de Marsh un

liquide,afin de savoir s'il contient ou non de l'arsenic, on obtienne des taches, et si on examine leurs caractères, elles ne donnent pas toutes les réactions que donnent celles d'arsenic; ces taches ne sont formées que par du *phosphore rouge*.

On sait en effet que, en présence de l'hydrogène naissant, les composés oxygénés du phosphore donnent naissance à de l'hydrogène phosphoré et que ce gaz brûlant incomplétement (c'est le cas de l'appareil de Marsh, où l'on écrase la flamme,) il donne de l'eau et un dépôt de phosphore rouge.

D'où provient ce phosphore? Il peut provenir soit de l'action de l'acide sur les phosphates contenus dans les matières animales et de la transformation en acide phosphorique par l'action de l'eau régale ou de l'acide azotique, soit d'un accident de laboratoire.

Ces taches sont plus rougeâtres que celles données par l'arsenic, mais si elles sont faibles elles ont un aspect brun grisâtre. On les distinguera facilement en les dissolvant dans l'acide azotique, toutes deux disparaissent et si l'on évapore et que l'on traite par l'azotate d'argent on aura un précipité rouge-brique, si c'est de l'arsenic, ou jaune si la tache est due à un composé oxygéné du phosphore.

Différence entre les taches d'arsenic et celles d'antimoine. — Les taches d'arsenic sont d'un noir brun, brillantes; celles d'antimoine sont très-luisantes et noir foncé.

Le chlorure de soude (hypochlorite de soude et chlorure de sodium) dissout les taches d'arsenic immédiatement et n'attaque pas, ou au bout d'un temps très-long, les taches d'antimoine.

On prend un anneau que l'on chauffe, le tube étant ouvert aux deux extrémités, de manière à établir un courant d'air, l'anneau disparaît, l'arsenic s'oxyde, répand l'odeur d'ail et se dépose plus loin sous forme d'un anneau blanc d'acide arsénieux.

Les taches d'antimoine se déposent plus loin du point chauffé que celles d'antimoine.

Si on traite l'anneau précédent d'acide arsénieux par de l'eau

acidulée d'acide chlorhydrique de façon à le dissoudre, en traitant par l'hydrogène sulfuré, on a un précipité jaune, et par le sulfate de cuivre un précipité vert.

Traitées par l'acide azotique, elles se dissolvent toutes deux. Voici comment on les distingue :

On prend une des petites capsules dans lesquelles on a recueilli des taches, on les dissout dans l'acide azotique, on chauffe; l'arsenic est transformé en acide arsénique; on évapore à siccité, puis on sature par une goutte d'ammoniaque et on traite par l'azotate d'argent. Si la tache est arsenicale, on obtient un précipité rouge-brique d'arséniate d'argent; si elle est fournie par de l'antimoine, on n'obtient rien.

(Il faut faire attention que l'arséniate d'argent est soluble dans les acides et les alcalis.)

Chauffé dans un courant d'hydrogène, l'anneau d'arsenic se déplace très-facilement, tandis que celui d'antimoine ne se déplace presque pas, et si on le chauffe fortement, il fond et on aperçoit à la loupe des petites gouttelettes métalliques d'antimoine.

Présence de l'arsenic en même temps que l'antimoine. — Il arrive presque toujours que le médecin, en présence d'un empoisonnement, administre de l'émétique (tartrate double d'antimoine et de potasse) afin de faire rejeter le poison ingéré, ou bien le composé insoluble que le contre-poison a formé avec lui; de sorte qu'on peut, dans les recherches chimico-légales, trouver ou de l'arsenic seul ou de l'antimoine, et enfin un mélange des deux. Il importe donc de pouvoir séparer l'arsenic de l'antimoine.

Pour cela on a indiqué plusieurs moyens :

1° On fait passer dans le tube où se trouvent les anneaux métalliques un courant très-lent d'acide sulfhydrique sec et on chauffe les anneaux à la lampe à l'alcool en sens contraire du courant gazeux. Dans le cas où il n'y a que de l'arsenic, il se forme dans le tube du sulfure d'arsenic jaune; s'il n'y avait que de l'an-

timoine, on obtiendrait du sulfure orangé ou noir; mais si les anneaux sont formés par de l'arsenic et de l'antimoine, les deux sulfures se forment à côté l'un de l'autre, celui d'arsenic en avant. Si maintenant on fait passer dans ce tube un courant d'acide chlorhydrique sec sans chauffer, le sulfure d'arsenic n'est pas attaqué, tandis que celui d'antimoine disparaît. En effet, on sait que le protochlorure d'antimoine est très-volatil dans un courant d'acide chlorhydrique gazeux. On recueille le courant gazeux dans un peu d'eau; le protochlorure se décompose, et on reconnaît facilement la présence de l'antimoine dans la liqueur par les réactifs propres à ce corps. Quant au sulfure d'arsenic qui reste dans le tube, il est mélangé à un peu de soufre provenant de la décomposition du sulfure d'antimoine; on traite par une dissolution d'ammoniaque : le sulfure seul se dissout; on filtre; on évapore la liqueur limpide à siccité; le sulfure se dépose, on le décompose par l'acide azotique ou mieux l'eau régale; on reprend par l'eau, et dans le liquide filtré on reconnaît facilement par les réactifs la présence de l'acide arsénique.

2° On peut encore séparer l'arsenic de l'antimoine en traitant leurs gaz hydrogènes arséniés et antimoniés par une dissolution d'azotate d'argent.

On adapte à l'appareil de Marsh un tube de Liebig dans lequel on a mis une solution de nitrate d'argent. On fait alors passer les gaz qui sont mélangés d'hydrogène à travers cette dissolution. Tout l'antimoine se précipite à l'état d'antimoniure d'argent noir ($Ag^3 Sb$), tandis que l'arsenic, par suite de la réduction de l'oxyde d'argent, reste à l'état d'acide arsénieux dans la liqueur. On filtre; on traite alors la liqueur limpide par une addition convenable d'ammoniaque qui précipite tout l'arsenic à l'état d'arsenite d'argent; ou bien on précipite l'excès d'argent par l'acide chlorhydrique; on filtre et l'on précipite l'arsenic à l'état de sulfure par l'hydrogène sulfuré. On reconnaîtra facilement ainsi la présence de l'arsenic. On reprend alors l'antimoniure d'argent qui est resté

sur le filtre par l'eau bouillante afin de le débarrasser de toute trace d'acide arsénieux; on décante plusieurs fois et enfin on traite par l'acide tartrique et l'eau; l'antimoine se dissout, et on recherche dans cette dissolution la présence de l'antimoine par les réactifs.

M. Jacquelain a proposé de remplacer la solution d'azotate d'argent par une dissolution de chlorure d'or.

« Il faut que le gaz qui se dégage de l'appareil de Marsh ne contienne pas d'acide chlorhydrique, ni d'acide sulfhydrique. Pour cela on fait passer le mélange des gaz à travers un tube contenant du verre pilé imprégné d'une dissolution d'acétate de plomb. »

3° Un troisième moyen a été indiqué par M. Bunsen, il est basé sur la solubilité du sulfure d'arsenic récemment précipité dans le bisulfite de potasse.

On traite la dissolution des deux corps par le sulfure de potassium avec un excès de dissolution aqueuse d'acide sulfureux, on fait bouillir pour chasser l'excès d'acide sulfureux; l'antimoine seul est précipité; on filtre et l'on trouve dans la liqueur filtrée l'arsenic à l'état d'arsenite de potasse. On acidule par l'acide chlorhydrique et on précipite par l'acide sulfhydrique, mais avec le sulfure, il se précipite du soufre par suite de la formation d'hyposulfite de potasse. On traite alors par l'eau régale qui transforme le soufre en acide sulfurique et amène le sulfure d'arsenic à l'état d'acide arsénique.

4° Un moyen a été indiqué ces derniers temps par Dragendorff. Il est fondé sur l'action exercée par la potasse caustique en morceaux sur le mélange du gaz hydrogène antimonié et arsénié, laquelle décompose l'hydrogène antimonié sans altérer celui d'arsenic.

On fait passer le mélange des deux gaz dans un tube contenant des fragments de potasse, ceux-ci se recouvrent d'une couche métallique brillante d'antimoine, tandis que le composé arsenical s'échappe intact.

Les fragments de potasse ne se conservent pas à l'air, ils blanchissent dans l'eau, et la pellicule métallique se réunit au fond du liquide, puis disparaît, et on retrouve dans la liqueur de l'antimoine en dissolution.

Une lessive de potasse de 1,25 de D... n'agit presque pas.

Appareil de Flandin et Danger. — MM. Flandin et Danger ont imaginé un appareil où l'hydrogène arsénié produit est brûlé complétement et dans lequel l'arsenic passe à l'état d'acide arsénieux.

Il se compose : d'un flacon producteur d'hydrogène, dont le tube à dégagement du gaz est droit, court et effilé; d'un tube à combustion recourbé à angle droit et d'un diamètre plus large que le tube à dégagement ; ce tube enveloppe la flamme d'hydrogène arsénié par une de ses extrémités et de l'autre communique avec un tube en verre très-large, ouvert aux deux bouts et qui sert de condensateur.

On allume le gaz à la sortie du flacon et l'on recouvre la flamme du tube à combustion; il se produit dans ce tube un courant d'air ascendant qui permet la combustion complète de l'hydrogène arsénié et donne de l'acide arsénieux et de la vapeur d'eau. L'acide arsénieux se dépose dans la partie froide du tube ; une autre partie est dissoute et entraînée par la vapeur d'eau qui, arrivée dans le condensateur s'y condense et s'écoule par l'ouverture du bas, on la recueille pour l'examiner par les réactifs.

Méthode allemande. — Les chimistes allemands préfèrent à l'appareil de Marsh une autre méthode qui consiste à traiter la liqueur obtenue après lacarbonisation par l'acide sulfhydrique et à réduire le sulfure d'arsenic formé de façon à obtenir un anneau d'arsenic.

Voici comment on procède : ayant détruit la matière organique, on reprend par l'eau et on fait passer dans la solution un courant d'acide sulfhydrique jusqu'à ce que la liqueur sente fortement ce gaz; tout l'arsenic se précipite. On jette sur un filtre si le sulfure

n'est pas bien pur et qu'il contienne de la matière organique. On lave sur le filtre même avec de l'ammoniaque qui dissout le sulfure formé. On évapore cette dissolution, et le sulfure se dépose on le dessèche.

On monte alors un appareil producteur d'acide carbonique et de telle façon que l'on puisse facilement régler le courant; on fait passer le gaz dans de l'acide sulfurique pour le dessécher et enfin il arrive et se dégage par un tube effilé en verre fort que l'on nomme tube à réduction.

L'appareil ainsi monté, on broie dans un mortier le sulfure d'arsenic obtenu avec 12 parties d'un mélange bien sec, formé de 3 parties de carbonate de soude et de 1 partie de cyanure de potassium; on verse la poudre sur un petit carton ployé en gouttière, on introduit avec précaution ce carton portant le mélange dans le tube à réduction et en faisant faire un demi-tour au tube, le mélange tombe en un point du tube, sans le salir; on retire le carton et on fixe alors le tube à l'appareil d'où se dégage l'acide carbonique. On fait passer le courant et on chauffe légèrement de manière à dessécher le tube. Puis, quand toute trace d'humidité a disparu et que le courant est assez ralenti pour que les bulles d'acide carbonique se succèdent dans l'acide sulfurique de seconde en seconde, on chauffe au rouge les parties du tube où se trouve le mélange. L'arsenic est réduit à l'état métallique et se dépose sous forme d'anneau.

Quand tout est décomposé, on rapproche la lampe de l'extrémité effilée de façon à réunir tout l'arsenic. On sépare par un trait de lime le miroir d'arsenic de la partie qui contient les restes du mélange. On traite cette dernière partie par l'eau acidulée d'acide chlorhydrique et dans le liquide filtré on recherche l'antimoine. On sait en effet que le sulfure d'antimoine ou les autres composés de l'antimoine ne sont pas attaqués et ne donnent pas d'antimoine métallique par ce procédé; c'est ce qui fait préférer en Allemagne, cette méthode à celle de l'appareil de Marsh.

Otto préfère réduire par le cyanure de potassium, l'acide arsénique provenant de la transformation du sulfure d'arsenic obtenu. Suivant lui on traite le sulfure d'arsenic dans une capsule par de l'acide azotique, on évapore à siccité, on reprend par l'eau et on évapore de nouveau, et ainsi plusieurs fois afin de chasser toute trace d'acide azotique. Puis, on ajoute quelques gouttes d'eau et du carbonate de soude pulvérisé afin d'avoir une masse alcaline; on dessèche, on ajoute du cyanure de potassium et on opère comme dans le paragraphe précédent pour avoir la réduction.

Ce procédé peut faire perdre de la matière, car s'il reste de l'acide azotique ou un azotate, il peut y avoir explosion lorsque l'on chauffera avec le cyanure.

La méthode allemande est bonne, mais nous pensons qu'il faut encore donner la préférence à l'appareil de Marsh qui est très-sensible et facile à manier.

DOSAGE.

Nous venons d'indiquer les méthodes à l'aide desquelles on pourra retrouver l'arsenic dans les cas d'empoisonnement, mais il peut arriver qu'il y ait quelqu'intérêt à trouver à quel état était l'arsenic et de le doser. Si, par exemple, on a entre les mains le liquide qui a servi à l'empoisonnement, on devra rechercher quelle dose de poison il contient. Nous croyons donc ne pas nous écarter de notre sujet en indiquant les principales méthodes de dosage de l'arsenic.

A l'état d'arséniate de plomb. — Si dans la solution l'arsenic est à l'état d'acide arsénique, on prend un poids connu de la solution et on la met dans une capsule de platine ou de porcelaine, on y ajoute un poids déterminé d'oxyde de plomb pur et récemment calciné (environ 5 à 6 fois autant qu'il peut y avoir d'acide arsénieux) on évapore jusqu'à siccité puis on chauffe le résidu au rouge faible, en maintenant la température pendant quelque temps. Le

résidu est formé d'arséniate de plomb et d'oxyde de plomb, on pèse et de ce poids on retranche celui d'oxyde de plomb employé, le résultat donne celui d'acide arsénique.

Si dans la dissolution l'arsenic est à l'état d'*acide arsénieux*, on commence par faire passer l'acide arsénieux à l'état d'acide arsénique au moyen de l'acide azotique, on évapore presque à siccité, puis on ajoute un poids connu d'oxyde de plomb et on évapore à sec; on chauffe au rouge pour décomposer l'azotate de plomb ; le résidu est encore de l'arséniate de plomb et de l'oxyde ; on a de même le poids d'acide arsénique, d'où celui d'acide arsénieux.

A l'état d'arséniate ammoniaco-magnésien. — Il faut que l'arsenic soit à l'état d'acide arsénique ; s'il n'y est pas, on l'amène à cet état au moyen de l'acide chlorhydrique et du chlorate de potasse, puis on laisse dans un endroit chaud jusqu'à ce que toute odeur de chlore ait disparu. On ajoute de l'ammoniaque en excès, ce qui ne doit pas produire de trouble. On verse alors du sulfate de magnésie en excès (on a d'avance additionné cette solution de sulfate de magnésie d'une quantité telle que la magnésie ne soit pas précipitée). On laisse en repos pendant douze heures, puis on jette sur un filtre et on lave le précipité avec la plus petite quantité possible d'eau ammoniacale (3 parties d'eau et 1 partie d'ammoniaque) jusqu'à ce que le liquide qui passe ne précipite plus l'acide azotique et l'azotate d'argent. On sèche le précipité entre 105° et 110° et on pèse.

L'arséniate formé a pour formule $AsO^5\ 2\ MgO\ AzH^4O + Aq$.

Ce procédé donne une quantité plus faible, à cause de la petite solubilité de l'arséniate ammoniaco-magnésien dans l'eau ammoniacale.

A l'état de sulfure. — Il faut que l'arsenic soit à l'état d'acide arsénieux. On précipite par un courant d'acide sulfhydrique dont on chasse l'excès par l'acide carbonique, on jette sur un filtre. Il arrive qu'il n'est pas facile de réunir tout le précipité sur le filtre,

car dans le tube où se dégage l'acide sulfhydrique il y a du sulfure qui adhère fortement, on lave à l'eau ammoniacale qui dissout le sulfure, on réunit les eaux de lavage et on les évapore; le sulfure se dépose, on le réunit au premier; on lave le précipité, on le dessèche à 100° et on le pèse. On ne peut de ce poids déduire le poids d'arsenic, car le précipité est toujours mélangé d'un dépôt plus ou moins grand de soufre. On met alors un poids connu de ce précipité dans une capsule et on traite par l'acide azotique bouillant à 82°; tout le soufre passe à l'état d'acide sulfurique, on le précipite à l'état de sulfate de baryte, on recueille et on sèche ce précipité ($BaO\ SO^3$), on le pèse et on en déduit le poids de soufre. Par différence on a le poids d'arsenic contenu dans le précipité ainsi traité, d'où l'on connaît facilement le poids d'arsenic contenu dans le précipité total (mélange de sulfure d'arsenic et de soufre).

On pourrait, au lieu de passer par l'intermédiaire du dosage du soufre, doser directement l'arsenic du sulfure à l'état d'arseniate ammoniaco-magnésien.

RECHERCHE DE L'ARSENIC DANS LES TERRES DES CIMETIÈRES.

Une question qui a été très-controversée est celle de la présence de l'arsenic dans les terres des cimetières.

L'arsenic se trouve dans la terre à l'état insoluble il est vrai, mais Flandin et Danger ont prétendu qu'il pouvait être conservé à l'état soluble par l'ammoniaque qui se produit pendant la putréfaction des matières animales, et pouvait ainsi par les temps de pluie être entraîné jusque sur le cadavre. Orfila dit que cela est peu probable, et quand bien même on aurait répandu un composé arsenical soluble sur un terrain, soit par exemple pour détourner les soupçons d'empoisonnement, les dissolutions par l'eau de pluie sont entraînées à peu de profondeur et forment des composés insolubles avec les matières calcaires qui sont en présence. Orfila s'appuie sur ce qu'il a vu des terrains où l'on avait semé des

grains chaulés avec l'acide arsénieux, ne rien donner à l'eau bouillante. Il a fait plusieurs expériences soit sur des terrains chaulés depuis un mois jusqu'à plusieurs années.

Nous ne nous étendrons pas davantage sur cette question ; pour nous, il nous suffira de constater si la terre contient ou non de l'arsenic.

Lorsque l'on fera l'exhumation d'un cadavre, il conviendra de prendre des échantillons de terre de chaque côté du cercueil, en dessus et en dessous, ainsi qu'un échantillon du terrain éloigné de la tombe. Il faut en prendre en assez grande quantité et les enfermer séparément pour les examiner.

Pour faire l'essai, on prend 1 kilogramme environ d'un échantillon de terre, on la délaye dans l'eau, on y ajoute de la potasse caustique pour rendre la dissolution très-alcaline. On fait bouillir pendant une demi-heure en remuant souvent. On filtre, puis on sature par l'acide sulfurique et on évapore pour détruire la matière organique. On reprend par l'eau régale, puis par l'eau, on filtre, et dans la dissolution on fait passer un courant d'acide sulfhydrique qui précipite l'arsenic s'il y en a, sous forme de précipité jaune que l'on examine.

CONTRE-POISONS DE L'ARSENIC.

On a proposé comme contre-poison de l'arsenic :

Le charbon très-divisé;

Les sulfures alcalins; mais les sulfures alcalins eux-mêmes sont un peu toxiques;

Le sulfure de fer;

L'acide sulfhydrique; il a une action trop lente, et, de plus, il présente le même inconvénient que les sulfures alcalins.

Il est préférable d'employer :

L'hydrate de peroxyde de fer gélatineux que l'on conserve sous l'eau; de cette façon il est toujours très-divisé et propre à se combiner avec l'acide arsénieux.

M. Bussy a indiqué la magnésie, ce corps est toujours sous la main et facile à administrer.

Dans les deux cas il se forme un composé insoluble qui n'est plus absorbé et qui, si l'on administre un vomitif, est rejeté au dehors.

PURIFICATION DES RÉACTIFS.

Il est essentiel, pour exécuter toutes ces recherches, d'employer des réactifs dont on soit certain de la pureté.

Parmi les corps employés comme réactifs, ceux qui sont le plus susceptibles de contenir de l'arsenic sont : le zinc, l'acide chlorhydrique et sulfurique.

Zinc. — Maintenant le zinc que livre le commerce contient peu ou point d'arsenic; s'il en contenait un peu, voici comment on opère.

On fait fondre le zinc et on le coule dans l'eau; il se trouve alors divisé. On le pulvérise alors dans un mortier de fonte. On mélange cette poudre avec de l'azotate de potasse 1/20e en poids, et on chauffe le mélange dans un creuset ; le nitre fond d'abord, il y a déflagration; l'arsenic passe à l'état d'acide arsénique aux dépens de l'acide azotique du sel de nitre, une partie du zinc est aussi attaquée. On verse alors le zinc fondu dans l'eau et l'acide arsénique se dissout ; s'il est nécessaire on répète l'opération.

Acide chlorhydrique. — On a proposé de distiller l'acide et de rejeter le premier tiers qui passe à la distillation, car il contient tout l'arsenic à l'état de chlorure.

Un second moyen consiste à traiter par du chlorate de potasse l'acide à purifier; l'arsenic passe à l'état d'acide arsénique fixe. On distille en faisant passer les vapeurs d'acide chlorhydrique sur du cuivre afin de retenir le chlore en excès qui s'est formé ; on en recueille les deux tiers, le dernier tiers retient l'acide arsénique.

Acide sulfurique. — MM. Bussy et Buignet ont proposé pour purifier l'acide sulfurique d'ajouter à cet acide un peu d'acide azotique pur et de chauffer de manière à transformer l'acide arsenieux en acide arsénique qui est fixe; on distille alors après avoir ajouté du sulfate d'ammoniaque qui a pour but de décomposer les produits nitreux qui se sont formés.

M. Blondlot, s'appuyant à tort sur ce qu'il devait rester des produits nitreux et sur ce que le sulfate d'ammoniaque ajouté agissait comme agent réducteur et ramenait l'acide arsénique à l'état d'acide arsénieux, trouvait mauvais le moyen indiqué par MM. Bussy et Buignet et proposait de distiller l'acide sulfurique après y avoir ajouté du peroxyde de manganèse. Mais le premier moyen est encore préférable, et en résumé voici comment on opère.

On s'assure si l'acide contient ou non des vapeurs nitreuses (soit par la narcotine, soit par le sulfate de protoxyde de fer). S'il en contient on peut être sûr que l'arsenic est à l'état d'acide arsénique; s'il n'en contient pas, on traite par l'acide azotique et l'on fait bouillir; la transformation en acide arsénique s'opère. On ajoute alors quelques millièmes de sulfate d'ammoniaque qui détruit les composés nitreux et l'on distille; l'acide recueilli est essayé dans l'appareil de Marsh.

Telles sont les différentes méthodes employées dans l'état actuel de la science pour déceler la présence de l'arsenic.

Vu : Bon à imprimer,

Le Directeur de l'École de pharmacie,

BUSSY.

Vu : Permis d'imprimer.

Le Vice-Recteur de l'Académie de Paris,

A. MOURIER.

A. Parent, imprimeur de la Faculté de Médecine, rue M.-le-Prince, 31.